



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 303 039 B1

(2)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: 05.01.94      (51) Int. Cl. 5: C08B 31/12

(21) Anmeldenummer: 88110448.3

(22) Anmeldetag: 30.06.88

### (64) Verfahren zur Trockenkationisierung von Stärke II.

(35) Priorität: 08.08.87 DE 3726427

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
15.02.89 Patentblatt 89/07

(54) Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
05.01.94 Patentblatt 94/01

(64) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE DE ES FR GB IT NL SE

(66) Entgegenhaltungen:  
EP-A- 0 233 336  
BE-A- 520 540  
DE-A- 2 900 073  
US-A- 3 479 220

CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 93, no. 6, Au-  
gust 1980, Seite 129, Zusammenfassung Nr.  
48956p, Columbus, Ohio, US; & JP-A-80 34  
207 (DASUKIN FRANCHISE CO., LTD)  
10-03-1980

(73) Patentinhaber: Degussa Aktiengesellschaft  
Weissfrauenstrasse 9  
D-60311 Frankfurt(DE)

(72) Erfinder: Stober, Reinhard, Dr.  
Borwiesenweg 22  
D-6467 Hasselroth 2(DE)  
Erfinder: Fischer, Wolfgang  
Hanauer Landstrasse 20  
D-8756 Kahl(DE)  
Erfinder: Huss, Michael  
Richard-Wagner-Strasse 28a  
D-6236 Eschborn(DE)  
Erfinder: Pieter, Reimund, Dr.  
Am Sturzkopf 4  
D-6330 Wetzlar(DE)

EP 0 303 039 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

Die Erfindung betrifft ein Trockenverfahren zur Herstellung von kationischen Stärkeäthern durch Umsetzung von Stärke mit Alkylenepoxiden in Gegenwart von Wasser in alkalischem Medium.

5 Es ist bekannt, Stärke oder Stärke enthaltende Substanzen in sogenannten Trockenverfahren mit kationischen Verätherungsmitteln umzusetzen. Bei diesen Verfahren führt man die Reaktion nicht in einer wässrigen Suspension, sondern mit einer oberflächlich als trocken erscheinenden Stärke durch. Gemäß US-PS 4 127 563 setzt man für die Kationisierung Alkylenhalohydride bei einem pH-Wert von  $\leq 9$  und einer Temperatur von 25 bis 60 °C ein.

10 Der Umsetzung eines Halohydins mit Stärke in alkalischem Medium, aber bei einer Temperatur, die wenigstens 30 °C unter der Gelier-Temperatur der Stärke liegt, wird in der US-PS 3 3 46 563 beansprucht.

Aus der EP-PS 31 477 ist ebenfalls ein Verfahren zur Umsetzung von Stärke mit Alkylenepoxiden bekannt, die in Gegenwart von Wasser, Calciumhydroxid oder Calciumoxid bei Temperaturen von 50 bis 120 °C durchgeführt wird.

15 Der DE-OS 29 35 338 kann man ein Verfahren zur Kationisierung von Stärke entnehmen, bei dem der Alkaliüberschuß jedoch neutralisiert werden muß.

Gemäß US-PS 4 281 109 empfiehlt es sich, das Verätherungsreagenz und das Alkali- oder Erdalkalihydroxid vorzumischen und erst dann mit der Stärke zu vermengen.

Durch dieses Vorgehen soll eine gleichmäßige und schnellere Durchmischung der Reagentien erreicht werden, so daß z. B. lokale Alkalianreicherungen nicht auftreten, die zum Quellen der Stärke führen können.

Allen aufgeführten Verfahren ist gemeinsam, daß bis zum Abschluß der Verätherungsreaktion das Reaktionsgemisch ständig gemischt werden muß.

Mit abnehmender Temperatur nimmt die Reaktionsdauer zu. Entsprechend lange sind Reaktionsbehälter blockiert und ist Röhrenergie aufzuwenden.

Zusätzlich muß man Ausbeuteverluste hinnehmen. Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von kationischen Stärkeäthern, bei dem trotz niedriger Reaktionstemperaturen gleichzeitig nur sehr wenig Röhrenergie aufzuwenden ist, Reaktionsgefäß nur kurzzeitig blockiert und sehr gute Ausbeuten erzielt werden, sowie ein Absieben nicht nötig ist.

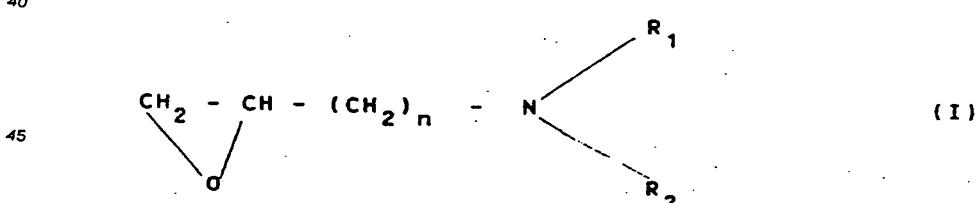
20 30 Chemical Abstracts, vol 93, no.6, August 1980, Seite 129, Nr. 48956p beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Carboxymethylstärke durch Umsetzung von Stärke mit Silikaten in Wasser.

Die Zwischenliteratur EP-A-0 233 336 beschreibt ein Trockenverfahren zur Herstellung von kationischen Stärkeäthern durch Umsetzung von Stärke mit Alkyldienepoxiden in Gegenwart von Wasser in alkalischen Medium und in Gegenwart einer feinteiligen Kieselsäure.

35 BE-A-520 540 beschreibt ein Verfahren zu Herstellung von Stärkeäther durch Umsetzung von Stärke mit Alkylenoxiden.

Verfahren zur Herstellung verätherter Stärken durch Umsetzung von Stärke mit Alkylenepoxiden der allgemeinen Formeln

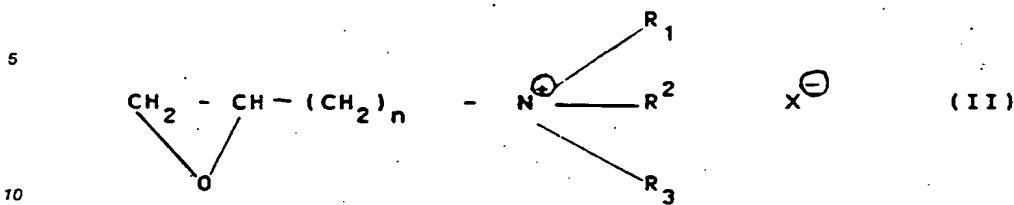
40



50

55

oder



in denen  $n = 1, 2$  oder  $3$  bedeutet,  $\text{R}^1, \text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  gleiche oder verschiedene Alkylreste mit  $1$  bis  $4$  Kohlenstoffatomen oder  $\text{R}^1$  den Benzylrest darstellen, und  $\text{x}^-$  Chlorid, Bromid, Sulfat oder Acetat, in  
 15 alkalischem Medium in Gegenwart von  $10$  bis  $35$  Gew.-% Wasser, bezogen auf die Stärke (atro), und  $0,01$  bis  $2,0$  Gew.-% einer feinteiligen hydrophilen Kieselsäure (bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung) mit einer spezifischen Oberfläche zwischen  $60$  und  $700 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET-MESSUNG nach DIN 66131) dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Alkalisilikaten und/oder -aluminaten oder eines Gemisches aus Alkali- oder Erdalkalihydroxiden bzw. -oxiden und Alkalicarbonaten oder eines Gemisches  
 20 einer oder mehrerer dieser Hydroxide, Oxide oder Carbonate mit einem Alkalisilikat und/oder -aluminate durchführt, in einer Menge, die so beschaffen ist, daß der pH-Wert der verätherten Stärke bei  $>9$  (1 Gew.-% Suspension) liegt.

Erfindungsgemäß geht man dabei so vor, daß man die Mischung aus Stärke, alkalisch wirkenden Substanzen gemäß Anspruch 1, Kieselsäure und Alkylenepoxid, das im allgemeinen als wässrige Lösung eingesetzt wird, in einem Intensivmischer innerhalb von  $10$  Sekunden bis  $25$  Minuten, bevorzugt  $20$  Sekunden bis  $5$  Minuten homogenisiert, dann auschleust und in dem vorgesehenen Lagerbehältnis wie z. B. einem Silo oder auch in den für den Versand vorgesehenen Verpackungen die Kationisierungsreaktion bis zum Ende ablaufen läßt.

Weitere Mischenergien müssen dann nicht mehr für weitere Verfahrensschritte aufgewendet werden.

Zusätzlich erweist es sich als vorteilhaft, daß man bevorzugt in einem Temperaturbereich arbeitet, in dem sich in Abhängigkeit von z. B. jahreszeitlich bedingten Schwankungen der Umgebungstemperatur die Raumtemperatur von anspruchslosen Warenlagern bewegt, d. h. von  $18$  bis  $30^\circ\text{C}$ , insbesondere  $20$  bis  $25^\circ\text{C}$ .

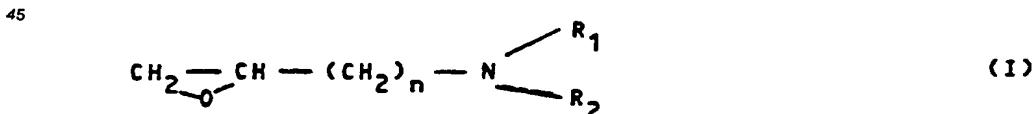
Versuche zeigen, daß das eingesetzte Epoxid vollständig abreagiert. Bei einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  sind nach  $7$  Tagen nur noch Spuren von  $<10 \text{ ppm}$  Epoxid/kg Stärke festzustellen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Stärken besitzen keinen Grobanteil und können ohne Nachbehandlung (Absieben) eingesetzt werden.

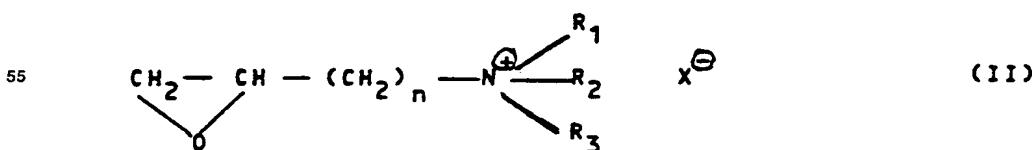
Als Intensivmischer geeignet sind z. B. Pflugscharmischer (kontinuierlich und diskontinuierlich), Befeuchtungs-Durchflußmischer (kontinuierlich).

Zur Herstellung kationischer Stärkeäther nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können native oder modifizierte Stärke oder Stärke enthaltende Substanzen beliebiger Herkunft eingesetzt werden. Mit besonderem Vorteil wird native Weizen-, Mais-, Tapioca- oder Kartoffelstärke verwendet.

Erfindungsgemäß erfolgt die Verätherung der Stärke mit Alkylenepoxiden der allgemeinen Formel



50 oder vorzugsweise



## EP 0 303 039 B1

in der n eine Zahl von 1, 2 oder 3 ist, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder R<sub>1</sub> den Benzylrest darstellt und X<sup>o</sup> Chlorid, Bromid, Sulfat oder Acetat bedeuten, insbesondere aber Chlorid.

Man setzt je Mol Stärke, berechnet als Anhydroglukoseeinheit in der Trockensubstanz, 0,005 bis 0,500 5 Mol Epoxid gemäß den Formeln (I) oder (II), vorzugsweise 0,01 bis 0,25 Mol Epoxid ein. Daraus resultiert ein substitutionsgrad (DS) von 0,005 bis 0,300, bevorzugt von 0,01 bis 0,20.

Erfindungsgemäß wird die Verätherung der Stärke mit den Alkylenepoxiden in einem Medium vorgenommen, das 10 bis 35 Gew.-%, insbesondere 20 bis 25 Gew.-%, Wasser und 0,2 bis 4,0 Gew.-%, insbesondere 0,4 bis 3,0 Gew.-% eines Alkalisilikats und/oder -aluminats enthält. Verwendbar sind auch 10 Gemische aus Alkali- oder Erdalkalihydroxiden bzw. -oxiden und Alkalicarbonaten.

Geeignet sind ebenso Gemische aus einem oder mehreren dieser Oxide, Hydroxide oder Carbonate mit einem Alkalisilikat und/oder -aluminat.

Akali bedeutet insbesonde Natrium oder Kalium, Erdalkali insbesondere Calcium. Als Silikat wird besonders Natriummetasilikat verwendet.

15 Neben diesen Komponenten müssen 0,01 bis 2,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-%, einer feinteiligen hydrophilen Kieselsäure in dem Reaktionsgemisch vorhanden sein, bezogen auf dessen Gesamtmenge.

Dabei kann es sich um gefällte oder durch Flammenhydrolyse erzeugte Kieselsäuren handeln.

Die spezifischen Oberflächen liegen zwischen 60 und 700 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt 100 und 450 m<sup>2</sup>/g (BET-Messung nach DIN 66 131, N<sub>2</sub>-Adsorption bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs, vorheriges 20 Ausheizen der Probe bei 110 °C).

Bevorzugt eingesetzt werden hydrophile gefällte Kieselsäuren mit einer spezifischen Oberfläche von 190 bis 450 m<sup>2</sup>/g, insbesondere eine sprühgetrocknete gefällte Kieseläure mit einer spezifischen Oberfläche von 190 m<sup>2</sup>/g (BET-Messung).

25 Man setzt vorzugsweise ein pulverförmiges Gemisch aus Kieselsäure und den alkalisch wirkenden Substanzen, insbesondere Alkalisilikat und/oder Alkalialuminat ein (im folgenden Text Aktivator genannt).

Der Aktivator enthält 2 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, Kieselsäure. Die Differenz zu 100 % wird durch die alkalisch wirkenden Substanzen gemäß Anspruch 1 aufgefüllt.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Aktivator als Pulver vorliegen muß und jeweils die Menge an Aktivator eingesetzt wird, die zu einem Endprodukt mit einem pH-Wert von > 9 (1 Gew.%ige Stärkesuspension), insbesondere 10 - 11,2, führt.

Die Reihenfolge bei der Vermischung der Reagentien ist im allgemeinen nicht als kritisch anzusehen.

Als vorteilhaft hat sich jedoch herausgestellt, (Chargenmischer) zuerst Stärke und Aktivator miteinander bis zu 10 Minuten zu mischen und anschließend das Epoxid in Form einer wässrigen Lösung aufzusprühen.

35 Das bei der Herstellung des Epoxids durch Umsetzung des entsprechenden Halogenhydrins mit alkalisch wirkenden Substanzen, wie z. B. Alkalihydroxid, anfallende Gemisch kann unmittelbar verwendet werden, wenn das dabei entstehende Alkalihalogenid im Endprodukt nicht stört (Korrosionsgefahr). Dieses wird weder gewaschen noch neutralisiert und kann direkt eingesetzt werden.

Es kann natürlich auch die nach dem Stand der Technik übliche Neutralisation und ein Auswaschen des 40 alkalisch wirkenden Anteils in der kationisierten Stärke erfolgen, wenn dies unter Berücksichtigung des Einsatzzweckes der Stärke sinnvoll zu sein scheint.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man auch hochsubstituierte kaltwasserlösliche Stärken mit einem Substitutionsgrad von 0,08 bis 0,30 herstellen.

Arbeitet man bei der vorhandenen Raum- bzw. Umgebungstemperatur, benötigt man weder für die Mischvorrichtung noch für die sich anschließende Abreaktion eine Temperaturregelung und erhält trotzdem 45 die gewünschten Produkte mit hohen Ausbeuten.

Es sind dann sogar zusätzliche Reaktionsbehälter überflüssig, da das Reaktionsgemisch nach der intensiven Durchmischung z. B. in die für den Versand vorgesehenen Verpackungen oder in ein Lagersilo abgefüllt werden kann und dort abreagiert.

50 Die geringe Verweilzeit im Mischaggregat ermöglicht gleichzeitig die kontinuierliche Durchführung der Trockenkationisierung, während nach dem Stand der Technik aufgrund der langen Mischzeiten nur die absatzweise Kationisierung von Stärke bekannt und sinnvoll war.

Die erfindungsgemäß herstellbaren kationisierten Stärken eignen sich zur Anwendung z. B. als Retentionshilfsmittel, als Zusatzmittel zur Masse bei der Papierherstellung zur Verbesserung der Papierfestigkeit, an der Leimpresse bei der Papierherstellung, als Verdickungsmittel, als Flockungsmittel für die Abwasserbehandlung und bei der Herstellung von Gips.

55 Die nachfolgenden Beispiele illustrieren den Gegenstand der Erfindung.

Es werden folgende Aktivator-Typen für die Kationisierung von Stärken durch intensives Vermischen hergestellt:

EP 0 303 039 B1

Die Zusammensetzung des Metasilikats lautet:

$48,0 \pm 1,0\% \text{ SiO}_2$ ,  $51,0 \pm 1,0\% \text{ Na}_2\text{O}$

(Henkel KGaA, "Natriummetasilikat wasserfrei")

die des Aluminats:

5  $52 - 55\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $37 - 39\% \text{ Na}_2\text{O}$

(Dynamit Nobel AG, "Natriumaluminat 'Dynyflock'")

Tabelle 1

Aktivatorgemische	
Type	Zusammensetzung (Gew.-%)
PC # 1	76,85 % Natriummetasilikat 23,15 % KS (sprühgetrocknete Kieselsäure 190 m <sup>2</sup> /g)
PC # 2	44,90 % Natriummetasilikat 27,78 % Calciumhydroxid 27,32 % KS
PC # 3	48,81 % Calciumhydroxid 34,13 % Natriumcarbonat 17,96 % KS
PC # 4	79,25 % Natriumaluminat 20,75 % KS
PC # 5	38,31 % Natriummetasilikat 43,60 % Natriumaluminat 18,90 % KS
PC # 6	51,45 % Natriumaluminat 27,20 % Calciumhydroxid 21,35 % KS
PC # 7	63,00 % Natriummetasilikat 37,00 % KS

35

#### Beispiele

##### Allgemein gültige Angaben:

40

Es wurden jeweils 1000 g (5.230 Mol) native Kartoffelstärke (Feuchtegehalt 15,2 % Gehalt an unlöslichem Stickstoff 0,010 %) 5 Minuten lang intensiv mit dem angegebenen Aktivator vermischt (Pflugscharmischer) und die Reagenzlösung, welche jeweils 25,38 g (entsprechend einem theoretischen DS von 0,032) 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid enthielt, bei laufendem Mischer innerhalb von 1

45

Minute zugetropft. (Nr. 7: Die Reagenzlösung enthielt 158,61 g Reagenz, entsprechend einem theoretischen DS von 0,200)

Nach weiteren 15 Minuten Mischdauer wurde das Reaktionsgut in Polyethylenäcken verpackt und nach 2 Tagen Lagerzeit analysiert.

Abmischung und Lagerung erfolgten bei (20 °C).

50

Die Ausbeute bzw. der Substitutionsgrad (DS) wurden durch Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl am ausgewaschenen Produkt bestimmt.

Waschlösung: iso-Propanol/Wasser (60:40 Gew.-%).

55

EP 0 303 039 B1

Tabelle 2

Nr.	Aktivator		Reagenzlösung		Ausbeute
	Typ	Menge	Menge	prakt. DS	
1	PC # 1	18,32 g	158,84 g	0,0275	85,9 %
2	PC # 2	15,52 g	157,96 g	0,0283	88,4 %
3	PC # 3	24,85 g	160,90 g	0,0214	66,9 %
4	PC # 4	20,44 g	159,51 g	0,0279	87,2 %
5	PC # 5	20,35 g	158,90 g	0,0288	90,0 %
6	PC # 6	17,47 g	158,02 g	0,0279	87,2 %
7	PC # 7	34,42 g	374,47 g	0,1630	81,5 %

15

Viskositäten nach Brabender

(Literatur: W.C. Shneg, K.H. Tipple: the Amylograph Handbook

The American Association of Cereal Chemists,

20

St. Paul 1980,

ISBN: 0-913250-15-5

Die Viskogramme wurden 1 Woche nach Abmischung aufgenommen.

25

Gerät: Kleisterkonzentration: Anfangstemperatur: Heizrate: 1. Haltetemperatur: 1. Haltezeit: Kühlrate: 1. Haltetemperatur: 2. Haltezeit:	Brabender Viskograph E 5,0 Gew.-% 25 °C 3 grd/min. 95 °C 30 min. 3 grd/min. 50 °C 30 min.
--	---

30

Tabelle 3

40

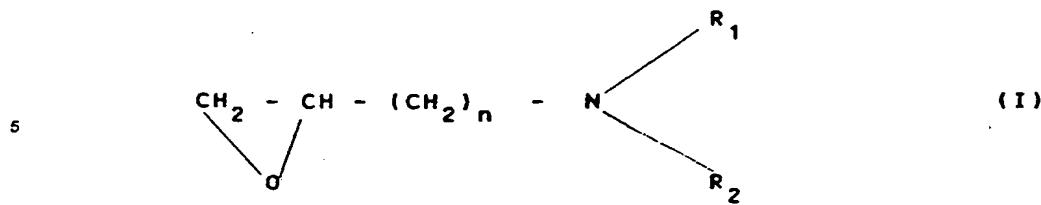
(Werte in Brabender-Einheiten)			
Nr.	Peak	95 °C 30 min.	50 °C 30 min.
1	865	312	430
2	675	220	305
3	669	185	252
4	830	270	359
5	860	321	408
6	779	188	240
7	kaltwasserlöslich		

45

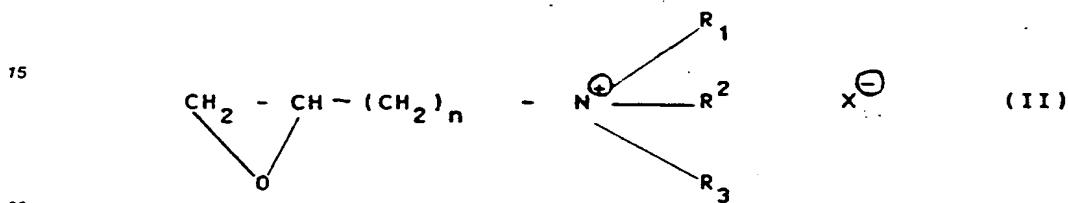
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung verätherter Stärken durch Umsetzung von Stärke mit Alkylenepoxiden der allgemeinen Formeln

55



10 oder



in denen  $n = 1, 2$  oder  $3$  bedeutet,  $R^1, R^2$  und  $R^3$  gleiche oder verschiedene Alkylreste mit  $1$  bis  $4$  Kohlenstoffatomen oder  $R^1$  den Benzylrest darstellen, und  $X^-$  Chlorid, Bromid, Sulfat oder Acetat, in alkalischem Medium in Gegenwart von  $10$  bis  $35$  Gew.-% Wasser, bezogen auf die Stärke (atro), und  $0,01$  bis  $2,0$  Gew.-% einer feinteiligen hydrophilen Kieselsäure (bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung) mit einer spezifischen Oberfläche zwischen  $60$  und  $700$   $\text{m}^2/\text{g}$  (BET-MESSUNG nach DIN 66131)

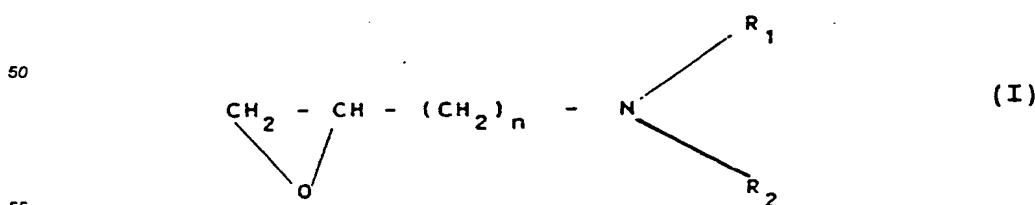
25 dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Alkalisilikaten und/oder -aluminaten oder eines Gemisches aus Alkali- oder Erdalkalihydroxiden bzw. -oxiden und Alkalicarbonaten oder eines Gemisches einer oder mehrerer dieser Hydroxide, Oxide oder Carbonate mit einem Alkalisilikat und/oder -aluminat durchführt, in einer Menge, die so beschaffen ist, daß der pH-Wert der verätherten Stärke bei  $>9 <1$  Gew.-% Suspension liegt.

30

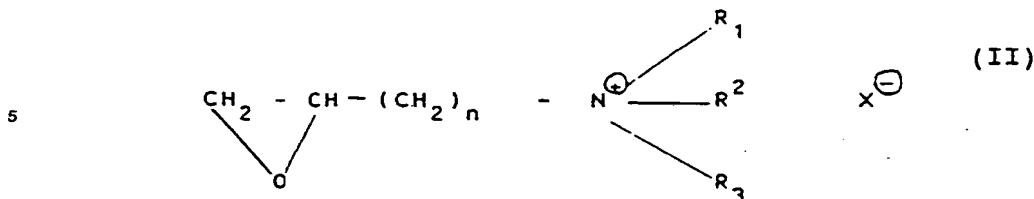
2. Verfahren gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß man ein pulvelförmiges Gemisch aus der Kieselsäure und den alkalisch wirkenden Verbindungen einsetzt.
3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß man das die Stärke enthaltende Reaktionsgemisch in einem Intensivmixer innerhalb von  $10$  Sekunden bis  $25$  Minuten homogenisiert, dann ausschleust und in dem vorgesehenen Lagerbehältnis ausreagieren läßt.

#### Claims

45 1. Process for the preparation of etherified starches by reaction of starch with alkylene epoxides of the general formula



or



10 in which  $n = 1, 2$  or  $3$ ,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  are identical or different alkyl radicals having  $1$  to  $4$  carbon atoms or  $\text{R}^1$  represents the benzyl radical, and  $\text{X}^-$  denotes chloride, bromide, sulphate or acetate, in an alkaline medium in the presence of from  $10$  to  $35\%$  by weight of water, based on the starch (atro) and  $0.01$  to  $2.0\%$  by weight of a finely divided hydrophilic silica (based on the total amount of the mixture) having a specific surface area of between  $60$  and  $700 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET measurement in accordance with DIN 66 131), characterized in that the reaction is carried out in the presence of alkali metal silicates and/or aluminates or in the presence of a mixture of alkali metal or alkaline earth metal hydroxides or oxides and alkali metal carbonates or in the presence of a mixture of one or more of these hydroxides, oxides or carbonates with an alkali metal silicate, and/or aluminate, in an amount such that the pH of the etherified starch is  $> 9$  ( $1\%$  strength by weight suspension).

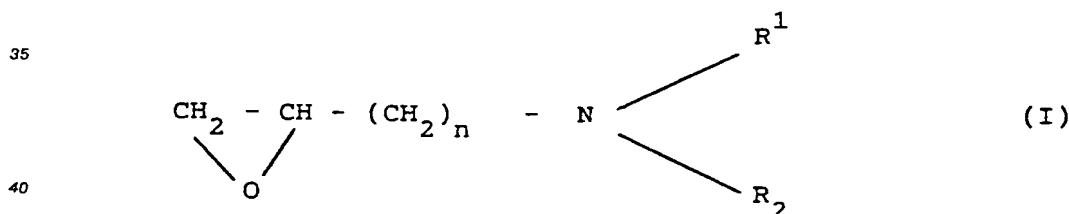
15 2. Process according to Claim 1, characterized in that a pulverulent mixture of the silica and the alkaline substances is used.

20 3. Process according to Claims 1 and 2, characterized that the starch-containing reaction mixture is homogenized in an intensive mixer for from  $10$  seconds to  $25$  minutes and then discharged and the reaction is allowed to run to completion in the intended storage tank.

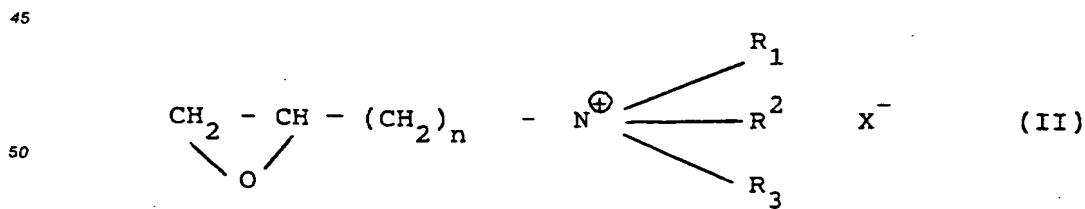
25

#### Revendications

30 1. Procédé de fabrication d'amidons étherifiés par réaction d'amidon avec des alkylènepoxydes de formule générale :



ou



dans lesquelles

50  $n = 1, 2$  ou  $3$

$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  sont des radicaux alkyle égaux ou différents avec de  $1$  à  $4$  atomes de carbone ou  $\text{R}_1$  représente le radical benzyle et

$\text{X}^-$  est un chlorure, bromure, sulfate ou acétate en milieu alcalin en présence de  $10$  à  $35\%$  en poids

**EP 0 303 039 B1**

d'eau, par rapport à l'amidon (absolument sec), et de 0,01 à 2,0 % en poids d'un acide silicique finement divisé hydrophile (par rapport au poids total du mélange) avec une surface spécifique entre 60 et 700 m<sup>2</sup>/g (mesure BET selon dyne 66131).

caractérisé

5 - en ce qu'on réalise la réaction en présence de silicates et/ou d'aluminates alcalins ou d'un mélange d'hydroxydes ou d'oxydes alcalins ou alcalinoterreux et de carbonates alcalins ou d'un mélange d'un ou plusieurs de ces hydroxydes, oxydes ou carbonates avec un silicate alcalin et/ou un aluminate alcalin, en une quantité, qui est pourvue, de façon que le pH de l'amidon éthérifié soit > 9 (suspension à 1 % en poids).

10

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre un mélange pulvérulent de l'acide silicique et des composés à action alcaline.

3. Procédé selon les revendication 1 et 2, caractérisé en ce qu'on homogénéise le mélange réactionnel contenant de l'amidon dans un mélangeur intensif pendant 10 secondes à 25 minutes, ensuite on écluse et on laisse terminer la réaction dans le récipient de stockage prévu.

20

25

30

35

40

45

50

55

